

知识介绍

聚合物压电智能材料研究新进展

胡 南, 刘雪宁, 杨治中

(中国科学院广州化学研究所, 广州 510650)

摘要: 聚合物压电材料已经有近 40 年的历史, 近年来由于被用于智能材料而引起更多研究工作者的关注。本文介绍了聚合物产生压电性能的机制、分类、判断、评价聚合物压电性能的基本参数和指标, 分析了不同形态聚合物压电材料的结构要求及微观机理, 介绍了材料取向、极化机制与方法。讨论了其主要表征和基本模拟方法, 并对压电聚合物材料的优良性能、应用与发展前景作出了简要说明。

关键词: 非晶高聚物; 半结晶高聚物; 偶极取向; 压电特性; 智能材料

1 前言

1.1 基本概念

“智能材料”的概念是由日本高木俊宜教授于 1989 年最先提出来的, 是指能够感知环境变化, 并通过自我判断和结论而实现指令和执行的新材料^[1]。当前, 较为流行的智能材料体系有压电材料、磁致伸缩材料、形状记忆合金、电流变体、磁流变体、电致伸缩材料和光纤材料等。在众多智能材料中, 压电材料由于具有大的带宽, 快速的机电响应频率, 能量转换效率高, 恢复力大等特点而得到最为广泛的应用。压电效应是指在材料上施加机械力应力时, 材料的某些表面会产生电荷, 这种现象被称为正压电效应; 反之称为逆压电效应^[2]。压电智能材料包括压电陶瓷(如钛酸钡, 钛酸铅, 锆钛酸铅等), 压电晶体(如罗息尔盐, 磷酸二氢钾等), 压电复合材料(如尼龙 11/聚偏氟乙烯, 锆钛酸铅/环氧树脂和钛酸铅/合成树脂等)和压电高聚物。

压电聚合物通常为非导电性高分子材料, 从原理上讲它们不包含有可移动电子电荷。然而, 在某些特定条件下, 带负电荷的引力中心可以被改变。不导电特性可以用两个重要的物理特性来描述: 一个是介电常数, 它描述了在电场中的极化性, 而另一个参数是自发极化强度矢量, 它在无电场时存在。极化性可以被机械压力或温度变化来改变, 前者称为压电效应, 后者称为热电效应。较为典型的压电/热电高分子材料的例子是拉伸并极化的聚偏二氟乙烯(PVDF)及其共聚物-PVDF-TrFE(trifluoroethylene)。这些材料在机械式传感器(如压力、加速度、振动和触觉传感器等)、声学和红外辐射传感器等领域应用广泛。具有高自发极化强度的非导电性材料称为驻极体, 可以用于电容型声传感器(麦克风)。电子束极化聚四氟乙烯(PTFE)可以称是目前最好的高分子驻极体。由于具有高偶极矩的分子的吸附作用, 或者是由于膨胀, 在许多高分子材料中可以探测到介电常数的变化。膨胀是一种纯几何效应, 它可以由电容值的变化探测到。

作者简介: 胡南, 中科院广州化学研究所, 硕士研究生, 研究方向为无铅柔性压电复合材料。

本文着重介绍压电聚合物的性能,压电机理及研究进展。

1.2 压电陶瓷和压电聚合物性能比较

与压电陶瓷和压电晶体相比,压电聚合物(见表 1)的压电应力常数(d_{31})比压电陶瓷要小,然而压电聚合物具有比压电陶瓷高很多的压电电压常数(g_{31}),这说明它是比压电陶瓷更好的传感器材料。同时,聚合物材料轻质,高韧性,适于大面积加工和可剪裁成为复杂形状的特点也为压电聚合物传感器和驱动器的加工提供了很大的灵活性。高聚物同时还具有高的强度和耐冲击性,显著的低介电常数,柔性,低密度,和由此带来的对电压的高度敏感性(优异的传感器特性),低的声阻抗和机械阻抗(对于医学和水下应用至关重要)。高聚物还具有较高的介电击穿电压,比压电陶瓷能够承受更高的极化电场和工作电场。压电高聚物还可以实现在薄膜表面形成电极和选择性区域极化。基于以上优良性能,高聚物压电材料在技术应用领域和器件配置中占有其独特的地位。

表 1 压电陶瓷和压电聚合物性能比较

Table 1 Property comparison for piezoelectric polymer and ceramic materials

压电材料类型	d_{31} (pm/V)	g_{31} (mV·m/N)	k_{31}	特性
压电聚合物聚偏氟乙烯 Polyvinylidene fluoride (PVDF)	28	240	0.12	柔性,轻质,低声阻抗和机械阻抗
压电陶瓷锆钛酸铅 Lead Zirconium Titanate (PZT)	175	11	0.34	脆,重,毒性大

1.3 聚合物压电材料的发展简史

压电高聚物的发展已有三四十年的历史,但至今科技工作者对其压电性的成因及其性能的研究仍处于探索阶段。自从 1880 年由法国人 Jacques Curie 和 Pierre Curie 在水晶($\alpha\text{-SiO}_2$)中发现压电性后,人们相继在无机物范围内发现了大量天然和人工的压电单晶、陶瓷及薄膜,而突破无机物领域在有机体上发现压电性最早出现在 Briain(1924 年)的论文中。Briain 研究了包括硬橡皮、赛璐珞等各种绝缘体的压电性。1965 年 Harris 和 Allison 等实现了塑料的冲击感应极化,随后对生物高分子压电性的研究日益广泛。很多人曾对木头、丝、骨头、肌肉等,以及核糖核酸(RNA)、脱氧核糖核酸(DNA)进行了研究,发现其均具有一定的压电性。Peterlin 等在 1967 年观察了滚延聚偏氟乙稀(PVDF)的 ϵ 值,也确认了它的压电性。

虽然整个压电聚合物的研究可以追溯到科学家发现有机高分子材料在电场里退火后形成的固体具有压电和热电性,但当时大部分研究工作都集中在生物体聚合物上,所以直到 1969 年日本的河合(Kawai)^[3]才开始了 PVDF 压电效应开拓性的研究。同期 Fukuda 也在做了大量的生物高聚物的压电性研究之后指出,PVDF 与生物高聚物的压电性有所不同,其在初始拉伸方向上显示出的压电应变系数最大($d_{31} \gg d_{32}$)。但是,关于机电耦合系数的进一步实验弄清了垂直于聚偏氟乙烯薄膜表面,即平行于极化方向的压电效应,甚至比横向更强,其机电耦合系数 $K \approx 20\%$ 。在类似的聚合物,如尼龙 11、环氧树脂中,已知 PVDF 热驻极体呈现的压电效应为最强。继而出现了以聚偏氟乙烯为代表的压电高聚物的研究热潮。1972 年日本的北山、中村合作试制了 PVDF + BaTiO₃ 的柔性复合材料,又开辟了压电高聚物用于压电复合材料的新途径,使压电高聚物向实用化研究方向又迈出一步。如今,PVDF 及其它压电高聚物已作为一种极有前途的新型压电材料制成各种压电元器件,开始向科技和产业方向拓展。

2 聚合物压电材料的结构要求

压电效应是许多非中心对称的陶瓷、聚合物、生物体系的特性。压电聚合物可以分为非晶和半结

晶聚合物两类。半结晶和非晶的高聚物其压电效应具有不同的产生机理。虽然它们在很多方面都有着显著的差别,尤其是在极化稳定性上,但无论聚合物压电材料的形态如何(半结晶或非晶)压电性能的产生对聚合物结构都有着五项基本的要求:(1)存在永久分子偶极(偶极距 μ);(2)单位体积中偶极的数量(偶极浓度 N)必须达到一定数值;(3)分子偶极取向排列的能力;(4)取向形成后保持取向排列的能力;(5)材料在受到机械应力作用时承受较大应变的能力。

对刚性偶极模式的聚合物(假设其所有偶极都能按拉伸和极化场方向取向)而言,其最终极化参数 $P_u = N\mu$ 。介电松弛强度 $\Delta\epsilon$ 表示聚合物在通过玻璃化转变温度前后材料介电常数的变化。从表 2 所示某些无定型压电聚合物和 PVDF 极化参数数据,可以得到非常有意思的聚合物压电性能判据。

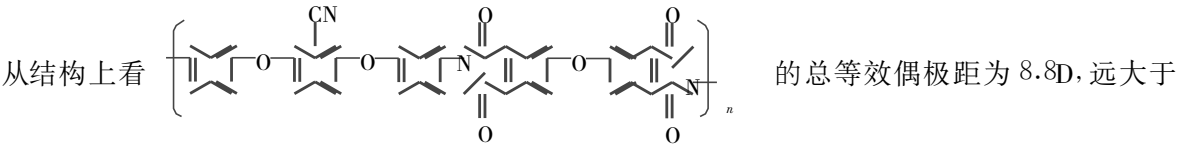
表 2 某些无定型压电聚合物和 PVDF 极化参数数据

Table 2 Polarization data for some amorphous piezoelectric polymers and PVDF							
聚合物	μ (10^{-30}Cm)	N (10^{28}m^{-3})	P_u^a (mC/m^2)	$\Delta\epsilon^b$ Calculated	$\Delta\epsilon^c$ measured	P_{remnant}^d (mC/m^2)	P_r/P_u (%)
PVC	3.7	1.33	50	7.0	10.0	16.0	32
PAN	11.5	1.48	170	35.0	38.0	25.0	17
PVAc	6.0	0.83	50	6.6	6.5	5.0	10
PVDCN/VAc	19.0	0.44	84	30.0	125.0	50.0	60
PPEN	14.0	0.37	52	12.0	12.0	10.0	19
(β -CN)APB/ODPA	29.5	0.14	40	23.0	17.6	14.0	35
PVDF	7.0	18.40	140			40.0~55.0	30~42

P_u^a 由公式 $P_u = N\mu$ 计算而得; $\Delta\epsilon^b$ 由公式计算而得; $\Delta\epsilon^c$ 由 $\epsilon_{\text{above } T_g} - \epsilon_{\text{below } T_g}$ 测量而得;

P_r 由热激电流法测得的实际极化值。PVDF 的介电常数极低,通常在 0.8~1.2 之间。

由 PAN 和(β -CN)APB/ODPA 的数据可以明显看到偶极浓度对于最终极化度所产生的重要影响,



PAN 的 3.5D,然而其每个单体单元的偶极子密度仅在 $0.136\sim0.14\times10^{28}\text{m}^{-3}$ (PAN 每个单体单元的偶极子密度为 $1.34\times10^{28}\text{m}^{-3}$),最终令后者的 P_u 值仅为前者的 1/4。

2.1 半结晶高聚物

2.1.1 半结晶高聚物压电效应的微观机理 要使材料产生压电性,半结晶高聚物必须具有极性的结晶相。这种高聚物的结构是由微晶区分散于非晶区构(见图 1a)成的。非晶区的玻璃化转变温度决定聚合物材料的机械性能,而微晶区的熔融温度决定了材料的使用上限温度。压电高聚物的结晶度由其制备方法和热历史决定。由机械激发的电响应的产生要求材料本身在结构上具有某种定向性。高分子聚合物薄膜如聚乙烯氟化物膜经延展拉伸和电场极化后就会具有这种特性。

聚合物压电材料为获得压电性进行的极化预处理称为单畴化(成极),即在一定的温度 T 之下加电场 E ,维持特定的时间 t 。极化温度 T 、极化场强 E 、极化时间 t ,这些参数应按照材料极化机制适当选择。假如 E 超过矫顽场,移去 E 之后剩余极化并不消失。大多数半晶高聚物都有几个多态相,其中一些可能是极性的。机械拉伸、退火处理、高压极化都可以有效诱导微晶区相转变。正因为如此,并不是任何 PVDF 都有理想的压电性能,只有头尾接、结晶度高于 85%,具有 β 、 γ 、 δ 极性晶型(可通过物理加工方法控制)的 PVDF,才能在拉伸、极化后提供较为理想的压电特性^[4]。拉伸高聚物可以使非

晶区定向排列(见图 1b), 电场可以辅助微晶区定向旋转。高聚物片层平面的机械性能和电性能(进一步决定换能响应)为高度各向异性或各向同性取决于单轴拉伸和双轴拉伸。电极化是通过在高聚物厚度方向上施加电场实现的(见图 1c)。50 MV/m 的电场即可有效影响高聚物微晶区取向。高聚物可以通过直接接触法或电晕放电进行极化。电晕放电极化方法已成功地用于极化大面积 PVDF 薄膜。

压电聚合物的单畴化将诱导分子偶极子取向, 感应场在取向上的变化为宏观极化提供主要贡献, 形成了压电机理。假如偶极子是刚性的, 在样品形变中维持固定的取向, 则压电反应仅由样品厚度的变化产生, 通常称为“尺寸效应”。当偶极子是通过强化学键形成时(大多数极性聚合物如此), 尺寸效应是很重要的。具体的以压电系数最高的聚偏氟乙烯的预处理过程为例: 这种碳原子为奇数的聚合物经过机械滚压和拉伸而成为薄膜之后, 链轴上带负电的氟离子和带正电的氢离子分别被排列在薄膜表面的对应上下两边上, 可以形成尺寸为 10~40 μm 的微晶偶极矩结构, 又称为 β 形晶体, 再经一定时间的外电场和温度联合作用之后, 晶体内部的偶极矩进一步旋转定向, 形成了垂直于薄膜平面的碳-氟偶极矩固定结构。可以认定, 正是这种剩余极化导致材料的压电特性。压电常数都可以写作极化强度的函数。这表明高分子聚合物的压电效应源于电致伸缩和剩余极化的耦合, 而“尺寸效应”是压电性的最具优势的机制。实际上电致伸缩亦主要源于“尺寸效应”。

2.1.2 半晶高聚物最新进展 Kawai 在压电高聚物领域的工作^[3]引导了高压电性能 PVDF 以及和三氟乙烯(FtFE)、四氟乙烯(TFE)共聚物的发展。目前, 半结晶的氟聚合物是压电聚合物材料的最新领域, 也是目前唯一能够商业化生产的压电聚合物材料。奇数的尼龙也是被广泛研究的压电聚合物, 在高温下具有优异的压电特性, 但是目前还没有用于实际生产中。其他的半晶高聚物包括聚脲、液晶高分子、生物高分子等。这些半结晶高聚物压电材料的化学重复单元和压电常数见表 3。

表 3 半结晶高聚物材料的压电性能比较

Table 3 Comparison of piezoelectric properties of some semicrystalline polymeric materials

高聚物	重复结构单元	T _g /℃	T _m /℃	最大使用温度/℃	d ₃₁ (pC/N)
PVDF	$\left[\begin{array}{c} \text{F} \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{F} \end{array} \right]_n$	-35	175	80	20~28
PTFE	$\left[\begin{array}{cc} \text{F} & \text{F} \\ & \\ -\text{C}- & \text{CH}- \\ & \\ \text{F} & \end{array} \right]_n$	32	150	90~100	12

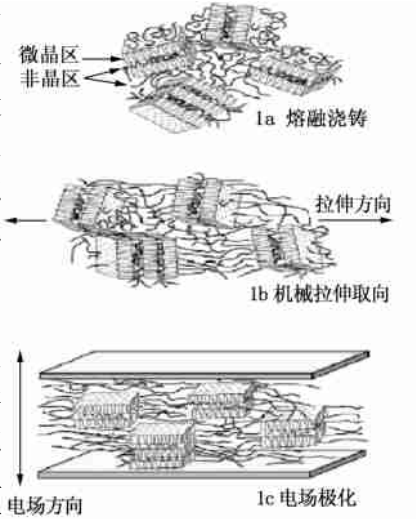


图 1 PVDF 晶区非晶区排布形态示意图 1a 熔融浇注 PVDF 薄膜形态; 1b 机械拉伸取向后形态; 1c 沉积电极沿薄膜厚度方向极化后形态。

Figure 1 Schematic illustration showing random stacks of amorphous and crystal lamellae in PVDF polymer (1a): represents the morphology after the film is melt cast; (1b) is after orientation of the film by mechanically stretching to several times its original length; (1c) is after depositing metal electrodes and poling through the film thickness.

续表 3

高聚物	重复结构单元	$T_g/^{\circ}\text{C}$	$T_m/^{\circ}\text{C}$	最大使用温度/ $^{\circ}\text{C}$	d_{31} (pC/N)
尼龙-11	$\left[\text{NH} - \left(\text{CH}_2 \right)_{10} - \overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}} \right]_n$	68	195	185	3~25 $^{\circ}\text{C}$ 14~107 $^{\circ}\text{C}$
聚脲-9	$\left[\left(\text{CH}_2 \right)_9 - \text{HN} - \overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}} - \text{HN} \right]_n$	50	180	—	—

2.2 非晶高聚物

2.2.1 非晶高聚物压电效应的微观机理 非晶高聚物的压电性不同于半结晶高聚物无机压电陶瓷和晶体之处在于它的极化不是一种热平衡状态,而是一种分子偶极冻结的亚稳状态(a quasi-stable state due to the freezing-in of molecular dipoles)。这些偶极既可以如表 4 中 PAN,PCDCN-VAC,(β-CN) APB/ODPA 所示的含 N 官能团悬挂于主链,也可以如(β-CN)APB/ODPA 中的酸酐单元置身于主链之中,并由之带来了一种“类压电效应”^[5]。偶极取向冻结的高聚物模型被用于描述非晶高聚物如聚氯乙烯 PVC^[6] 的压电和铁电特性。

非晶高聚物压电材料最重要的特性参数是它的玻璃化转变温度 T_g ,因为它决定了材料的使用温度和极化加工条件。分子偶极的取向极化使非晶高聚物产生压电性能。通过在高温(T_p 与 T_g 之间,保证分子链能够自由运动允许偶极在电场中做取向排布)下对材料施加极化电场 E_p 可以诱导其极化。在保持极化电场 E_p 的条件下降温至 T_g 以下,即产生类压电效应。剩余极化强度 P_r 与极化场强 E_p 和压电响应成正比。

介电弛豫强度决定材料剩余极化强度和压电响应,因此它被作为设计非晶压电聚合物的实践标准。介电弛豫强度可能是由偶极的自由或协同运动引起的。要设计具有大的介电弛豫强度从而具备大压电响应的非晶高聚物材料,要求将高浓度的高极性基团和偶极协同运动相结合。对弛豫时间,极化温度和极化场之间的关系的研究对于达到最佳偶极取向至关重要。理论上讲,极化电场越高,偶极取向越好。但场强的大小要受到高聚物材料介电击穿的限制。实际应用中,被用于极化这些材料的最大电场为 100MV/m。极化时间需要与该极化温度下聚合物的弛豫时间具有相同的数量级。在极化过程中,为了变定偶极取向,在将温度降至室温的过程中必须仍旧保持极化电场的作用。而半结晶高聚物的极化由于是由高聚物的微晶结构保持的,因此在高聚物的玻璃化转变温度以上也是稳定的。因为非晶高聚物剩余极化在 T_g 附近即会消失,因此它们的应用受到很大限制,只能在 T_g 以下。这就意味着高聚物是在它们的玻璃态下被使用的,材料非常硬,这就限制了高聚物材料在受到应力时产生应变的能力。因此,压电非晶高聚物材料可以在接近 T_g 的温度下使用以获得最优化机械性能,但又不能太接近 T_g ,以便保持材料的剩余极化。

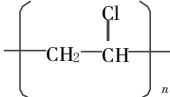
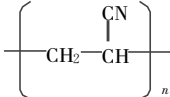
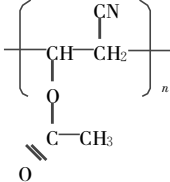
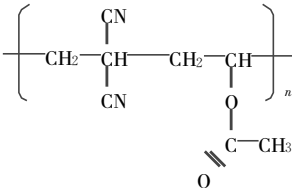
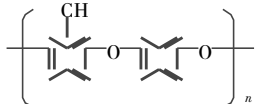
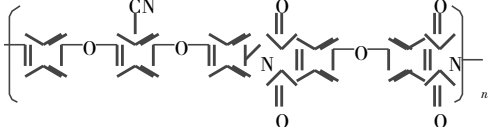
虽然几乎没有文献有数据报道非晶高聚物压电活性的稳定性,但时间、压力、温度显然都能够造成压电非晶高聚物材料的偶极弛豫。对于给定的用途和使用温度,这些条件对于材料偶极取向稳定性的影响应该被确定。

2.2.1 非晶压电高聚物种类 有关非晶压电高聚物的文献比半结晶高聚物压电材料有限得多,部分原因是由于没有一种非晶压电高聚物材料显示足够高的压电响应使之具有商业应用价值。对非晶高

聚物压电材料的研究大部分集中在腈基取代高聚物的领域,包括聚丙烯腈(PAN),聚(亚乙烯基氰/醋酸乙烯)(PVDCN/VAc),聚苯基氰基醚(PPEN),聚(1-环二丁腈)。这些材料中最具前途的是亚乙烯基氰共聚物,它具有强的介电弛豫强度和大的压电效应。聚氯乙烯(PVC),聚醋酸乙烯(PVAc)均有一定的弱压电活性。表 4 列出了最常见的非晶压电聚合物材料的分子结构和压电性能参数。

表 4 压电非晶、次晶型高聚物的结构,极化强度,玻璃化转变温度

Table 4 Structure, polarization and *T_g* for piezoelectric amorphous polymers

聚合物	重复结构单元	<i>T_g</i>	d ₃₁	Pr	文献
PVC		80	5	16	[7]
PAN		90	2	25	[8]
PVAc		30	—	5	[9]
P(VDCN-VAc)		170	10	50	[10]
PPEN		145	—	12	[11]
(β-CN)APB/ODPA		220	5	20	[9]

虽然到目前为止,半结晶的 PVDF 还是唯一能够商业应用的压电聚合物材料,但它具有使用温度的限制和和较差的化学稳定性,因此必须发展其他种类的压电聚合物如非晶和次晶态(Paracrystalline)的芳族聚酰亚胺。美国 NASA 对高温高性能的压电聚合物材料做了大量研究,这些材料可以作为振动和噪声控制的检测器应用于智能飞行系统并检测飞行器周围的气流状态。由于其独特的热、机械和介电特性以及优良的耐化学腐蚀稳定性,聚酰亚胺材料已经被广泛应用于航空航天和微电子器件领域。聚酰亚胺压电材料可以被用于微机电系统(MEMS),而烯烃类聚合物如 PVDF 则不具有承受传统的 MEMS 加工所需的足够的化学和热稳定性。到目前为止非晶压电聚合物材料还未实现商业应

用,仅有 NASA 等一些研究机构对其压电性能进行研究。

3 表征和模拟

3.1 表征

大多数用于压电陶瓷的压电性能表征的方法都适用于压电高聚物。基于共振分析和等价电路的方法可以被用来表征半结晶 PVDF 和其共聚物,IEEE 标准中有所概述^[12]。共振分析应用于压电高聚物研究的细节问题在 Sherit 和 Bar-Cohen 有所探究^[13]。由于 IEEE 标准方法对高聚物本性的损耗,还需要其他的表征技术来更精确地描述材料压电性能。准静态直接法就是一种适应性很强的方法,能够充分研究聚合物压电响应。这种直接方法尤其适于非晶高聚物的表征研究。热激励电流测量(TSC)方法用于测量高聚物的剩余极化强度,应变和电荷的直接测量方法用于研究与电场,频率和应力相关的压电系数。

3.2 模拟

模拟高聚物压电行为的方法论根据研究对象特点不同而不同。这些方法涵盖了从宏观到微观以及原子规模的范围。用于高聚物压电材料的计算方法在文献^[13]中有所讨论。

在一些情况下,模拟可以直接预测一些无法进行实验的行为。数值模拟方法可以了解不同偶极的贡献,而通过实验结果则无法推断。而且模拟方法对于指导新材料的合成也是有很高价值的。如对于 PVDCN-VAc 的模拟,对于理解由协同运动引起的这类聚合物材料的高介电弛豫强度有较大的帮助,而这些研究是很难通过实验进行的^[14]。最近,介观尺度的模拟也被用于描述 PVDF 薄膜的极化反转^[15]。

4 应用及前景

压电高聚物材料的应用前景非常广阔。到目前为止,压电高聚物已经在传感器和驱动装置领域得到了广泛的应用。典型的应用包括医疗器械、光、计算机、超声、水听器、电声换能器等。

在未来的研究工作中,对压电聚合物材料的最新研究领域将主要包括压电聚合物材料性能的增强,加工性能的改善和材料使用温度范围的拓宽。对压电结构以及压电原理的研究将使得许多半晶和非晶高聚物材料的应用得到巨大发展。在压电原理的基础上,通过化学方法提高偶极浓度引入正协同效应可以产生性能大幅增强的新材料。还可以通过对加工条件的研究改变聚合物形态从而获得材料性能的增强,例如氟聚合物单晶的制备。能在极端条件下应用的特殊材料(如在高温和水下)的发展对于压电高聚物的应用扩展也非常重要。由于高聚物的压电和热电常数与铁电陶瓷相比相对较低,因此通过将聚合物与无机压电材料复合成为复合压电材料来同时获得高的机电性能和较好的机械特性,从而提高材料性能是很有价值的途径。然而到目前为止,高聚物/陶瓷压电复合材料中的高聚物很多时候仅仅被看做非功能性的基体,虽然基体对于复合材料总体压电效应有着不可忽略的作用,然而复合材料的压电性主要还是由压电陶瓷提供,而没有真正发挥压电聚合物的压电性能。这主要是因为,在压电复合材料的极化过程中,如果极化温度低于压电高聚物的居里点,由于高聚物基体的电阻率一般大于压电陶瓷粉末的电阻率,施加在压电陶瓷粉末上的电场很弱,所以此时压电陶瓷粉末几乎不能被极化。如果极化温度高于居里点,压电陶瓷粉末先被极化,在冷却时保持电场,那么聚合物中的残余极化将与陶瓷粉末中的残余极化方向相同。在同样的极化电场方向下,二者所引起的压电效应符号相反。这种情况下虽然可以发挥压电聚合物的压电效应,但最终的结果反而通常是削弱

了复合材料的总体压电效应。而且由于高聚物相和陶瓷相之间的结合渗透还存在着很多问题,使得拉伸极化,充分发挥各组分的特性变得比较困难。如果能够将高聚物和陶瓷都作为功能相,同时发挥两者的作用,又控制两者的压电效应不是相互抵消而是增强,这样得到的复合材料将产生不同的机电性能,有很大的研究价值,对压电聚合物材料的发展应用也很有意义。

参考文献:

- [1] 高木俊宜·日本机械学会志(日),1993,96(4):77~79.
- [2] 高金生·功能材料及其应用手册·机械工业出版社,1991.
- [3] Kawai H. J Appl Phys, 1969, 8;975.
- [4] 刘文治,李选能.高分子压电物质-聚偏氟乙烯的形态研究,Proceeding of the 14th ROC polymer symposium 1991, (台湾、新竹);450~453
- [5] Ounaies Z, Young J A, Harrison J S. Design requirements for amorphous piezoelectric polymes, NASA/TM-1999-209359, 1999.
- [6] Broadhurst M G, Malmberg C G, Mopsik F I, et al, The Electrochemical Society, 1973; 492~504.
- [7] Bharti V, Kaura T, Nath R. Improved piezoelectricity in solvent-cast PVC films. IEEE Trans. 24 Dielectr. and Electr. Insul., 2, No. 6, 1995.
- [8] Berlepsch H, Kunstler W, Wedel A, et al. IEEE Transactions on Electrical Insulation, 1989, 24; 357~362.
- [9] Ounaies Z, Young J A, Harrison J S. An overview of the piezoelectric phenomenon in amorphous polymers, Amer Chem Soc, Khan I M and Harrison J S, eds., Washington, DC, 1999.
- [10] Furukawa T, Date M, Nakajima K, et al. Jpn J Appl Phys, 1986, 25; 1178~1182.
- [11] Tasaka S, Toyama T, Inagaki N. Jpn J Appl Phys, 1994, 33; 5838—5844.
- [12] IEEE standard on piezoelectricity, (IEEE standard 176—1987), Institute of electrical and electronic engineers, 345 East 47th St., New York, NY 10017, 54.
- [13] Sherritt S, Barcohen Y. Electroactive polymer(EAP) actuators as artificial muscles: reality, potential and challenges, Bellingham, WAN. Y. Bar-Cohen, ed, SPIE Press, 2001, 405.
- [14] Wise K E. Structure and dynamics of P(VDCN-VAc): insights from molecular dynamics, Third SIAM conference on mathematical aspects of materials science, May 21—24, 2000, Philadelphia, PA.
- [15] Koda T, Shibasaki K, Ikeda S. Comp Theor Polym Sci, 2000, 10; 335~343.

Advances of Smart Piezoelectric Polymers

HU Nan, LIU Xue-ning, YANG Zhi-zhong

(Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China)

Abstract: The purpose of this review is to detail the current theoretical understanding of the origin of piezoelectric and ferroelectric phenomena in polymers; to present the state-of-the-art in piezoelectric polymers and emerging material systems that exhibit promising properties; and to discuss key characterization methods, fundamental modeling approaches, and applications of piezoelectric polymers. Piezoelectric polymers have been known to exist for more than forty years, but in recent years they have gained notoriety as a valuable class of smart materials.

Key words: Smart material; Piezoelectricity; Amorphous polymers; Semicrystalline polymers; Dipole orientation